

**Stable, water-dilutable concentrate for protecting wood**

**Publication number:** DE19648888

**Publication date:** 1998-05-28

**Inventor:** POPPEN HEINRICH (DE)

**Applicant:** REMMERS BAUCHEMIE GMBH (DE)

**Classification:**

- international: **A01N43/653; B27K3/50; A01N43/64; B27K3/34;** (IPC1-7): B27K3/50; A01N33/02; A01N43/647

- european: A01N43/653; B27K3/50

**Application number:** DE19961048888 19961126

**Priority number(s):** DE19961048888 19961126

**Report a data error here**

**Abstract of DE19648888**

A water-dilutable concentrate (A) for protecting wood is based on one or more triazole fungicides (I). (A) comprises an aqueous solution of benzalkonium halide (II) containing at least 5 (preferably 10-30) wt. % of (I). (A) is also claimed in water-diluted, ready-for-use form.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 48 888 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 27 K 3/50**  
A 01 N 33/02  
A 01 N 43/647

⑳ Aktenzeichen: 196 48 888.5  
㉔ Anmeldetag: 26. 11. 96  
㉕ Offenlegungstag: 28. 5. 98

**DE 196 48 888 A 1**

㉗ Anmelder:  
Remmers Bauchemie GmbH, 49624 Lönningen, DE

㉘ Vertreter:  
Herrmann-Trentepohl und Kollegen, 44623 Herne

㉙ Erfinder:  
Poppen, Heinrich, 49624 Lönningen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE 43 20 495 A1  
DE 43 18 916 A1  
DE 42 17 880 A1  
DE 39 06 556 A1  
US 55 36 305  
US 55 27 384  
US 53 08 859  
US 52 23 178  
US 50 13 748

EP 05 33 017 A1  
EP 05 33 016 A1  
EP 04 90 563 A1  
EP 03 28 466 A1

Chemical Abstracts:  
Vol.120, 1994, Ref. 156699s;  
Vol.119, 1993, Ref. 30202k;  
Vol.113, 1990, Ref. 186496w;  
Vol.106, 1987, Ref. 80384y;  
Vol. 98, 1983, Ref. 217466q;  
Vol.113, 1990, Ref. 25798f;  
Derwent Abstract, Ref. 96-035788/04 zu  
JP 07304609-A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Wasserverdünnbares Konzentrat für den Holzschutz

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein wasserverdünnbares Konzentrat für den Holzschutz auf Basis eines oder mehrerer Triazol-Fungizide, das wenigstens in einer wäßrigen Benzalkoniumhalogenidlösung wenigstens 5 Gew.-% Triazol-Fungizid, bezogen auf die Benzalkoniumhalogenidlösung, enthält.

**DE 196 48 888 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wasserverdünnbares Konzentrat für den Holzschutz auf Basis eines oder mehrerer Triazol-Fungizide.

Es ist bekannt, daß Triazole, insbesondere Azaconazol, Propiconazol und Tebuconazol, als Fungizide allein oder in Kombination miteinander oder kombiniert mit weiteren Fungiziden, Bakteriziden oder Insektizidmitteln im Holzschutz eingesetzt werden. Holzschutzmittel auf Triazolbasis werden sowohl gelöst in Lösungsmitteln als auch in wäßrigen Emulsionen angeboten. Hinreichend hoch konzentrierte wäßrige Lösungen sind bisher nicht bekannt geworden.

Für die Anwendung in wäßrigen Emulsionen werden die Triazole in entsprechenden Lösungsmitteln gelöst und mit Hilfe von Emulgatoren, ggf. unter Zuhilfenahme von wasseremulgierbaren Harzen, in Wasser emulgiert und zu anwendungsfertigen Holzschutzmitteln formuliert. Hinreichend hoch konzentrierte Konzentrate konnten bislang nur in Lösungsmitteln erhalten werden.

Die Herstellung wäßriger Emulsionen stößt jedoch an grundsätzliche Grenzen, da Triazole nur in geringem Ausmaß wasserlöslich sind und somit nur relativ geringen Konzentrationen in die Emulsionen eingebracht werden können. Höher konzentrierte Emulsionen sind entweder nicht hinreichend stabil oder enthalten die Emulgatoren in zu hohen Konzentrationen.

Bedingt durch die Art der Formulierung beschränkt sich daher die Applikation derartiger Mittel im Holzschutz bislang auf Streichen und Spritzen. Für das wünschenswerte Tragränkverfahren und die Vakuumdruckimprägnierung sind derartige Formulierungen dagegen wenig geeignet. Bekanntermaßen tritt beim Imprägnieren des Holzes durch das Druckränkverfahren oder die Vakuumdruckimprägnierung eine Abreicherung der Biozide in der Lösung auf, die durch Zugabe von konzentriertem Material wieder auf die notwendige Ausgangskonzentration eingestellt werden muß, um die für den effektiven Holzschutz notwendigen Einbringmengen an Biozid im Imprägnierverfahren zu gewährleisten. Zudem ist die Kontrolle der Lösungskonzentrationen in solchen Emulsionen nur mit aufwendigen, chemischen Analysen möglich. Eine schnelle Kontrolle vor Ort und insbesondere eine ständige Überwachung der Konzentration im Imprägnierbad kann daher bislang nicht durchgeführt werden.

Zwar ist die Herstellung hochkonzentrierter Formulierungen in geeigneten organischen Lösungsmitteln ohne weiteres möglich, jedoch sind solchermaßen geeignete Lösungsmittel in der Regel kostenaufwendig, erfordern zusätzliche Arbeitsschutzmaßnahmen und stoßen auf abnehmende Akzeptanz beim Anwender und Endverbraucher.

Es besteht daher der Bedarf an hochkonzentrierten wäßrigen Triazol-Formulierungen, die stabil sind, unbeschränkt mit Wasser verdünnbar sind, für das Druckränkverfahren und die Vakuumdruckimprägnierung geeignet sind und insbesondere auch schnell und einfach hinsichtlich ihres Wirkstoffgehalts überprüfbar sind.

Dies wird mit den erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Konzentraten für den Holzschutz auf Basis eines oder mehrerer Triazol-Fungizide erreicht, bei denen in einer wäßrigen Benzalkoniumhalogenidlösung wenigstens 5 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Benzalkoniumhalogenidlösung, eines Triazol-Fungizids gelöst enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen basieren grundsätzlich auf drei Komponenten, nämlich Wasser, der Benzalkoniumhalogenid-Komponente und der Triazol-Komponente. Neben der Triazol-Komponente und dem Benzalkoniumhalogenid können allerdings weitere im Holzschutz bewährte Wirkstoffe zugegen sein, wie beispielsweise ergänzende Fungizide, Bakterizide oder Insektizide, um dadurch das Wirkungsspektrum zu ergänzen oder zu erweitern. Weitere Hilfsstoffe, etwa Glykolverbindungen können ebenfalls eingesetzt werden, soweit sie die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierung verbessern, insbesondere was das Imprägnieverhalten anbetrifft. Glykolverbindungen können als Penetrationshilfe in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Benzalkoniumhalogenidlösung, enthalten sein. Bevorzugt ist Diethylen glykol.

Bei den erfindungsgemäßen Formulierungen lassen sich die Lösungskonzentrationen sehr einfach vor Ort über den Brechungsindex bestimmen. Dies erlaubt beispielsweise eine kontinuierliche Überwachung des Wirkstoffgehalts vor Ort. Die Imprägnierbäder können in Abhängigkeit von den Meßwerten durch Einführen von frischem Konzentrat mit der benötigten Menge an Wirkstoffen versorgt werden.

Die bekannten Triazol-Emulsionen haben sich zudem als frostempfindlich erwiesen, was zu Einschränkungen bei Transport, Lagerung und Anwendung führt. Demgegenüber sind die erfindungsgemäßen Formulierungen wie auch die daraus hergestellten anwendungsfertigen Verdünnungen absolut frostbeständig bis hinunter zu -20°C. Nach dem Erwärmen bzw. Auftauen ergibt sich keine Veränderung in der Qualität.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Konzentrate enthalten wenigstens etwa 5 Gew.-% Triazol-Fungizid, wobei die Menge auf die vorgelegte wäßrige Benzalkoniumhalogenidlösung bezogen ist. Bevorzugte Triazol-Fungizide, die sowohl allein für sich als auch in beliebiger Kombination eingesetzt werden können, sind Azaconazol, Propiconazol und Tebuconazol. Weiterhin kommen Fenbuconazol, Myclobutanil und Triadimenol in Frage. Bei diesen Triazol-Fungiziden handelt es sich um die folgenden Verbindungen:

Propiconazol: 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,  
Tebuconazol: 1-(4-Chlorphenyl)ethyl-4,4-dimethyl-3-1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol,  
Azaconazol: 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol,  
Fenbuconazol: (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)butyro-nitril,  
Myclobutanil: 2-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexannitril,  
Triadimenol: 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)butan-2-ol.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Konzentrate wenigstens 10, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% an Triazol-Fungizid, bezogen auf das Gewicht der wäßrigen Benzalkoniumhalogenidlösung.

Als Benzalkoniumhalogenide kommen übliche Benzyltrialkylammoniumhalogenide in Frage. Bevorzugt sind Benzyl-dimethylalkylammoniumhalogenide, insbesondere -chloride, bei denen die Alkylgruppe 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist. Als besonders geeignet haben sich solche Benzalkoniumchloride erwiesen, deren Alkylgruppe 12 bis 14 Kohlen-

# DE 196 48 888 A 1

stoffatome enthält, also solche der allgemeinen Formel Benzyl dimethyl ( $C_{12}-C_{14}$ )alkylammoniumchlorid.

Die Benzalkoniumhalogenidlösung enthält im allgemeinen 30 bis 60 Gew.-% Benzalkoniumchlorid und vorzugsweise etwa 50 Gew.-%. Es handelt sich dabei um handelsübliche Konzentrate.

Eine erfindungsgemäß besonders bevorzugte Formulierung enthält 5 Gew.-% Propiconazol zusammen mit 5 Gew.-% Tebuconazol, gelöst in einer 50 prozentigen Benzyl dimethyl ( $C_{12}-C_{14}$ )alkylammoniumchloridlösung.

Es ist bekannt, daß Benzalkoniumchloride über eine – recht geringe – fungizide Wirksamkeit verfügen. Zur Erreichung der Wirksamkeit sind jedoch hohe Lösungskonzentrationen notwendig. So sind zur Erzielung eines fungiziden Effekts Einbringmengen von 80 g/m<sup>2</sup> bzw. 6,0 kg/m<sup>3</sup> Holz einer 50prozentigen Lösung erforderlich, um bei Holz im Freien ohne Erdkontakt den Pilzbefall wirksam zu kontrollieren.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen wäßrigen Konzentrate eine besonders gute Eignung für die Holzimprägnierung in Tauchbädern mit sich bringen. So ist die Ausmagerung der Lösung an Benzalkoniumhalogenid und Triazol nahezu gleichmäßig, so daß die Konzentration an Wirkstoff durch einfaches Nachspeisen des Konzentrats aufrechterhalten werden kann. Hierdurch ist es möglich, die Konzentration der Imprägnierlösung vor Ort durch Bestimmung des Brechungsindex zu kontrollieren und unmittelbar, gesteuert durch die Meßwerte, Wirkstoff nachzuspeisen.

Überraschend und vorteilhaft ist ferner, daß die erfindungsgemäßen Formulierungen nach Einbringung in das Holz wasserunlöslich werden, so daß eine spätere Auswaschung durch Regen oder in Naßräumen nicht zu befürchten ist. Das damit imprägnierte Holz kann somit ohne weiteres im Freien eingesetzt werden.

Die mit den erfindungsgemäßen Konzentraten und daraus hergestellten anwendungsfertigen Formulierungen imprägnierten Hölzer zeigen eine ausgezeichnete fungizide Einstellung. Bei der Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit nach DIN EN 113 ergaben sich äußerst günstige Aufnahmewerte und eine hohe Wirksamkeit. Überraschend ist, daß nach Auswaschbeanspruchung nicht nur keine Verringerung der Grenze der Wirksamkeit eintritt, sondern bei bestimmten holzerstörenden Pilzarten die Wirksamkeit sogar verbessert ist.

Die erfindungsgemäßen Konzentrate werden durch Einrühren der Triazol-Komponente in die wäßrige Benzalkoniumhalogenidlösung in der Kälte hergestellt. Erstaunlicherweise beträgt das Aufnahmevermögen der Benzalkoniumhalogenidlösung bis zu 30 Gew.-% Triazol, bezogen auf die Benzalkoniumhalogenidlösung. Die dabei entstehenden klaren Lösungen sind lagerstabil und unendlich mit Wasser verdünnbar.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert.

## Beispiel

In eine 50prozentige Benzyl dimethyl ( $C_{12}-C_{14}$ )alkyl-ammoniumchloridlösung in Wasser, 20 kg, wurden je 1 kg Propiconazol und Tebuconazol in der Kälte eingerührt. Die entstehende klare Lösung wurde auf Tränkstärke verdünnt, wobei die Triazol-Komponente in Konzentrationen von 0,063, 0,1, 0,16, 0,25, 0,4, 0,63, 1,0 Masse-% in wäßriger Lösung vorlag.

Mit diesen Arbeitskonzentrationen wurden Testhölzer imprägniert und, nach der Trocknung, auf ihre Beständigkeit gegenüber Testpilzen getestet. Alle Tests wurden gemäß DIN EN 113 (ohne Auswaschung) und DIN EN 84 (mit Auswaschung) durchgeführt. Die Testergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 dargestellt:

Tabelle 1

(ohne Auswaschung)

Versuchspilz	Stamm-Nr.	Holzart	<u>Grenze der Wirksamkeit</u>	
			Konzentration der Tränklösung (Masse-%)	Aufnahme kg/m <sup>3</sup>
Coniophora puteana	BAM Ebw. 15	Kiefernspint	0,063... 0,10	0,4... 0,8
Poria placenta	FPRL 280	Kiefernspint	0,063... 0,1	0,4... 0,7
Gloeophyllum trabeum	BAM Ebw. 109	Kiefernspint	0,063... 0,1	0,5... 0,7

Tabelle 2

(mit Auswaschung)

Versuchspilz	Stamm-Nr.	Holzart	<u>Grenze der Wirksamkeit</u>	
			Konzentration der Tränklösung (Masse-%)	Aufnahme kg/m <sup>3</sup>
Coniophora puteana	BAM Ebw. 15	Kiefernslint	<0,063	<0,4
Poria placenta	FPRL 280	Kiefernslint	0,063... 0,1	0,4... 0,7
Gloeophyllum trabeum	BAM Ebw. 109	Kiefernslint	<0,063	<0,5

Es zeigt sich, daß die aus den erfindungsgemäßen Konzentraten hergestellten Formulierungen in ausgesprochen niedrigen Konzentrationen einen wirksamen Schutz gegen die getesteten holzerstörenden Pilze ergeben. Bemerkenswert ist dabei, daß die Wirksamkeit durch Auswaschbeanspruchung nicht herabgesetzt, sondern teilweise sogar erhöht wird. Somit hat die Gegenwart der Benzalkoniumhalogenide keinerlei negative Auswirkung auf das Auswaschverhalten der Triazole.

## Patentansprüche

1. Wasserverdünnbares Konzentrat für den Holzschutz auf Basis eines oder mehrerer Triazol-Fungizide, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einer wäßrigen Benzalkoniumhalogenidlösung wenigstens 5 Gew.-% Triazol-Fungizid, bezogen auf die Benzalkoniumhalogenidlösung, enthält.
2. Konzentrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% Triazol-Fungizid gelöst enthält.
3. Konzentrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Benzalkoniumhalogenidlösung 30 bis 60 Gew.-% Benzalkoniumhalogenid enthält.
4. Konzentrat nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch eine etwa 50gew.-prozentige Benzalkoniumhalogenidlösung.
5. Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als Triazol-Fungizid Azaconazol, Propiconazol und/oder Tebuconazol enthält.
6. Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Benzalkoniumhalogenid Benzyldimethyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-alkylammoniumchlorid ist.
7. Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 Gew.-% Propiconazol und 5 Gew.-% Tebuconazol gelöst in einer 50prozentigen Benzyldimethyl-(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-alkylammoniumchloridlösung enthält.
8. Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Pyrethroid enthält.
9. Konzentrat nach einem der vorstehenden Ansprüche in wasserverdünnter, anwendungsfertiger Form.